ZUR KENNTNIS
DES
PYRROLIDONS.

INAUGURAL-DISSERTATION
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
AM 17. FEBRUAR 1906
VON

OTTO WASSMUTH
AUS
BRANDENBURG
(HAVEL).

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

WÜRZBURG
C. J. BECKERs UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1906.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *J. Tafel* vom Mai 1904 bis Dezember 1905 im chemischen Laboratorium der Universitä Würzburg ausgeführt.

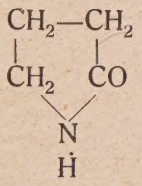
Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. J. Tafel

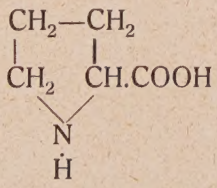
für die mir während der Ausführung dieser Arbeit erteilten Ratschläge und Unterstützungen, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Allgemeiner Teil.

Das Pyrrolidon



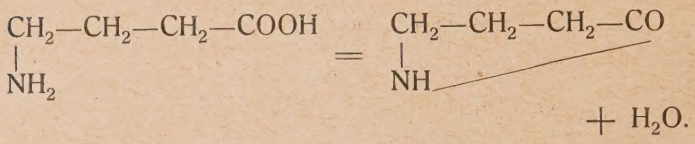
beansprucht ein gewisses allgemeines Interesse, einmal als einer der einfachsten Vertreter alkaloïdähnlicher Stoffe mit ringförmiger Anordnung von Atomen im Molekül, dann aber auch wegen seiner nahen Verwandschaft zum Pyrrolidin und damit zu gewissen Spaltungsprodukten des Eiweisses. Nachdem nämlich bis vor kurzem als stickstoffhaltige Spaltungsprodukte des Eiweisses nur Aminosäuren aufgefunden waren, hat Emil *Fischer* bei der Hydrolyse des Kaseïns durch Salzsäure [1]) die α-Pyrrolidinkarbonsäure (Prolin) isoliert:



[1]) Zeitschr. f. physiol. Ch. **33**, 151—176.

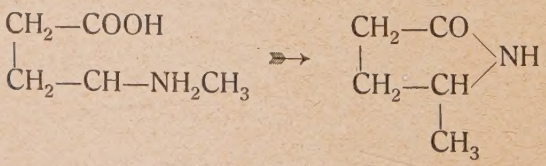
Diese Säure ist optisch aktiv. *E. Fischer* erhielt einen Teil in der l-Form, der andere war racemisiert.

Das Pyrrolidon ist zuerst dargestellt worden im Jahre 1889 von *Gabriel*[1]) aus der γ-Amidobuttersäure, die er durch Erhitzen in Pyrrolidon überführte:



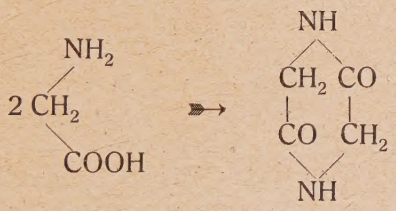
Diese Reaktion bedeutet die Umwandlung einer aliphatischen Aminosäure in ein ringförmiges Molekül und zugleich den Übergang von physiologischer Indifferenz zu einem Körper mit ausgeprägten Alkaloïdeigenschaften. Denn das Pyrrolidon hat ähnlich dem Piperidon selbst in kleinen Mengen strychninähnliche Wirkung auf den Organismus.

Die erste derartige Umwandlung von aliphatischen Aminosäuren in ein ringförmiges Molekül wurde 1886 von *Tafel*[2]) an der γ-Amidovaleriansäure ausgeführt, die er durch Reduktion der Phenylhydrazinlävulinsäure gewann und durch Destillation in 2-Methylpyrrolidon überführte:



[1]) B. Ber. XXII, 3338.
[2]) B. Ber. XIX, 2414.

Zwei Jahre später hat *Schotten*[1]) gezeigt, dass die δ-Aminovaleriansäure beim Erhitzen Oxypiperidin (Piperidon) liefert. Er war es auch, der zuerst die alkaloïdähnliche physiologische Wirkung solcher Aminosäure-Anhydride beobachtete. Kurze Zeit darauf hat *Kühling*[2]) kompliziertere Derivate des Pyrrolidons aus dem Cyanhydrin des Lävulinsäureesters gewonnen und daran schloss sich die oben erwähnte Gabriel'sche Entdeckung. Den bisher erwähnten Reaktionen kann an die Seite gestellt werden die Bildung von Piperazinen aus α-Aminosäuren, also z. B.



Diese „Aci-Piperazine" scheinen jedoch alkaloïdähnliche, physiologische Wirkungen nicht zu haben.

Alle diese ringförmigen Moleküle lassen sich umgekehrt auch wieder sprengen unter der Einwirkung von Alkalien, wobei sich die betreffende Aminosäure als Alkalisalz wieder zurückbildet.

Gabriel hat seine Aminobuttersäure auf folgende Weise erhalten:[3])

---

[1]) B. Ber. XXI, 2243.
[2]) B. Ber. XXII, 2364—71 u. XXIII 708—13.
[3]) B. Ber. XXII, 3338.

Zunächst stellte er sich aus Trimethylenbromid und Cyankalium das γ-Brombutyronitril dar:

$$Br(CH_2)_3Br + KCN = KBr + Br(CH_2)_3CN.$$

Auf das Nitril liess er dann Phtalimidkalium wirken, was folgende Umsetzung zur Folge hatte:

$$Br(CH_2)_3CN + C_8H_4O_2NK = KBr + C_8H_4O_2{=}N(CH_2)_3CN.$$

Die Phtalylverbindung endlich zerlegte er dann durch Erhitzen mit Salzsäure in Phtalsäure und γ-Aminobuttersäure:

$$C_8H_4O_2{=}N(CH_3)_2CN + 4H_2O = C_6H_4(COOH)_2 + NH_3 + NH_2(CH_2)_3COOH.$$

Hieraus erhielt er dann, wie erwähnt, durch Laktambildung das Pyrrolidon.

Diese Gabriel'sche Methode der Pyrrolidondarstellung ist verhältnismässig umständlich und liefert nur geringe Ausbeuten, dagegen gelang es *Tafel*[1]) durch elektrolytische Reduktion des Succinimids auf sehr bequeme Weise das Pyrrolidon darzustellen, so dass dieser bis dahin schwer zugängliche Stoff jetzt leicht bereitbar geworden ist.

Auf Veranlassung von Herrn Professor *Tafel* unternahm ich es nun, die Eigenschaften des Pyrrolidons näher zu untersuchen, soweit dies von ihm noch nicht geschehen war.

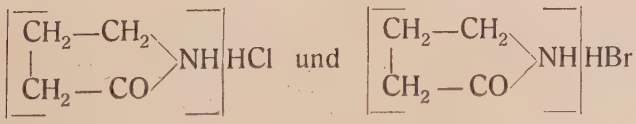
---

[1]) B. Ber. XXXIII, 2226

Zunächst führte ich einige Molekulargewichtsbestimmungen aus. Ich benutzte hierzu einen von *Lunge-Neuberg*[1]) angegebenen Apparat, welcher gestattet die Dampfdichte unter stark vermindertem Druck zu bestimmen. Das gefundene Molekulargewicht (90; 87) unterschied sich von dem berechneten (85) nur um einen Betrag, der innerhalb der Fehlergrenze lag. Hingegen ergaben die Bestimmungen aus der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung zu hohe Werte, was übrigens mit der Beobachtung *Ciamician*s und seiner Schüler *Ferratini* und *Garelli*[2]) übereineinstimmt, wonach Körper wie Thiophen, Pyrrol, Pyridin, Pyrrolin und Piperidin abweichendes Verhalten zeigen, hervorgerufen durch Krystallisieren der gelösten Stoffe mit mit dem Lösungsmittel.

Das Pyrrolidon ist eines der einfachsten ringförmigen Säureamide und reagiert auf Lackmus neutral. Ähnlich dem Anilin zeigt es jedoch gegen starke Säuren den Charakter einer schwachen Base und bildet mit Salzsäure und Bromwasserstoff wohlausgebildete Salze. Es entstehen dabei zwei Reihen Salze, je nachdem man ein Molekül Säure auf ein oder zwei Moleküle Pyrrolidon wirken lässt.

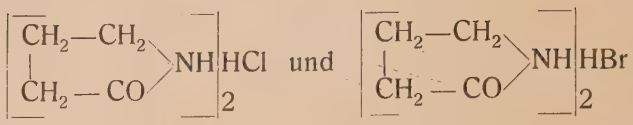
Im ersten Falle entstehen Salze von der Form:



---

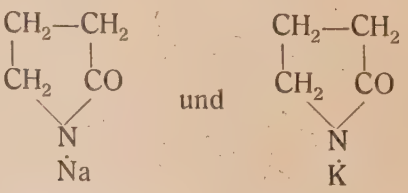
[1]) B. Ber. XXIV, 724.
[2]) Zeitschr. f. physik. Ch. XIII 1—13.

Im zweiten:



Alle diese Salze sind weisse hygroskopische Körper, in ihren Eigenschaften untereinander sehr ähnlich. Auf Lackmus reagieren sie stark sauer, eine gesättigte Kaliumkarbonatlösung wird von ihnen unter starker Kohlensäureentwicklung zersetzt und zurückgebildetes Pyrrolidon als Öl abgeschieden. Die Schmelzpunkte sind nicht scharf, da die Salzbildung nicht ganz glatt verläuft. Bei der Darstellung des Salzes der einen Reihe entsteht auch in geringem Masse das der andern, wie aus den Halogenbestimmungen zu ersehen ist. Die Salze von der Form (P)HCl und P(HBr) ergaben einen zu niedrigen Prozentgehalt an Halogen, die von der Form $(P)_2HCl$ und $(P)_2HBr$ einen zu hohen.

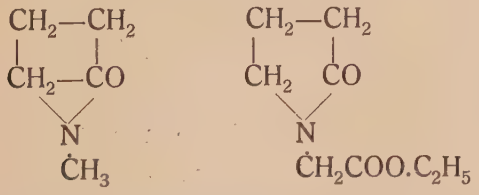
Neben den basischen Eigenschaften lassen sich am Pyrrolidon auch sauere nachweisen. Nicht nur ein Quecksilbersalz[1]) ist dargestellt worden, sondern auch Kalium und Natrium reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Pyrrolidon und liefern beim Erwärmen unter starker Wasserstoffentwicklung die entsprechenden Verbindungen:



[1]) B. Ber. XXXIII, 2228.

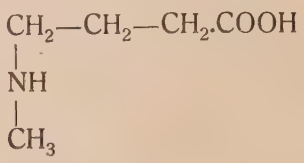
Magnesium, Eisen, Zink und Silber in Form eines feinen Pulvers vermögen hingegen nicht das Imidwasserstoffatom zu ersetzen. Ich untersuchte das Verhalten der Natriumverbindung näher und fand, dass sie eine grosse Reaktionsfähigkeit besitzt. Aber ein glatter Ersatz des Natriums durch andere Gruppen hat sich nur in wenigen Fällen erreichen lassen. Es besteht eine starke Neiguug zur Rückbildung von Pyrrolidon, die wohl in einigen Fällen auf Kosten der Zerstörung eines Teils des Pyrrolidonmoleküls statt hat. Eine ganze Anzahl Versuche bestätigten diese Wahrnehmung.

Leitet man vollständig trockne Kohlensäure oder schweflige Säure über Natriumpyrrolidon so tritt sofort heftige Reaktion unter starker Erwärmung ein. Doch bildet sich dabei zum grössten Teil Pyrrolidon zurück, auch wenn man die Reaktion zu mildern sucht durch Verdünnung mit Benzol und Anwendung von Kältemischung. Eine Jodlösung in Benzol reagiert mit Natriumpyrrolidon ebenfalls augenblicklich, doch findet man auch hier am Schlusse wieder Pyrrolidon vor. Dieselbe Tatsache lässt sich bei Einwirkung auf Chloraceton feststellen. Günstiger gestaltet sich das Verhalten zu Methyljodid und Chloressigester. Es entstehen in leidlicher Ausbeute die Verbindungen:

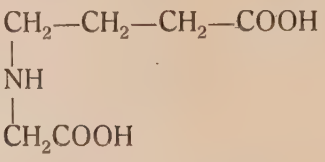


Hingegen bleibt mit Isopropyljodid unter den gewählten Versuchsbedingunngen jede Reaktion aus.

Aus dem Pyrrolidonessigsäureester habe ich die freie Säure durch Verseifen gewonnen. Ausserdem habe ich einige der erhaltenen Pyrrolidonderivate aufgespalten und erhielt aus dem Methylpyrrolidon die γ-Methylamidobuttersäure:



Dagegen ist mir die Aufspaltung der Pyrrolidonessigsäure nicht vollkommen gelungen. Ich erhielt nur ein Gemenge unveränderter Säure mit Glycolylbuttersäure:

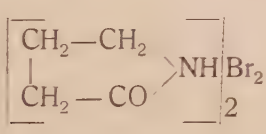


Nach den Untersuchungen von *Tafel* und *Stern* ist für das Pyrrolidon ein sehr gut krystallisierendes Bromsubstitutionsprodukt [1]) charakteristisch, welches ein Atom Brom am Stickstoff gebunden enthält. Ich habe auch dieses Salz von der Formel C_4H_6NOBr näher untersucht. Es ist wie die Natriumverbindung äusserst reaktionsfähig, doch ist auch hier die Neigung, Pyrrolidon zurückzuliefern grösser als die mit andern Gruppen zusammenzutreten. So führten Versuche, das Brom gegen die Hydroxylgruppe auszutauschen oder den Pyrrolidonkern mit Acetessigester zusammenzukuppeln

[1]) B. Ber. XXXIII 2229.

zu keinem greifbaren Ergebnis. Es trat in beiden Fällen beim Versuch, die Umsetzungsprodukte im Vakumm zu destillieren eine weitgehende Zersplitterung des Ganzen ein. Bei der Einwirkung von Brompyrrolidon auf Natriummalonsäureester bildete sich einerseits Pyrrolidon zurück, andererseits traten die beiden Malonesterreste zusammen zu einem Äthylentetrakarbonsäuretetraäthylester. Ebensowenig führte der Versuch ein Dipyrrolidon darzustellen durch Schütteln von Brompyrrolidon in Äther mit feinem Natriumdraht zum Ziele. Es schied sich zwar ein kräftiger Niederschlag von Natriumbromid ab, doch fand sich zum Schlusse auch hier wieder Pyrrolidon vor.

Ich habe übrigens noch ein weiteres Einwirkungsprodukt von Brom auf Pyrrolidon beobachtet von der Zusammensetzung $C_8H_{14}N_2O_2Br_2$. Dasselbe hat eine tief rotbraune Farbe und ganz die Eigenschaften eines Perbromids. Es ist wohl aufzufassen als



Es entstest, wenn man 1 Atom Brom auf ein Molekül Pyrrolidon wirken lässt. Wir finden hier dieselbe Tendenz wie bei der Einwirkung von Salzsäure und Bromwasserstoff, nämlich ein Doppelmolekül zu bilden. Dieses bleibt auch bestehen, wenn man das Perbromid in Reaktion bringt z. B. mit Aceton, Acetessigester, Malonsäureester: dann bildet sich stets das Dipyrrolidonbromwasserstoffsäure-Salz (vgl. Seite 11—12). Ein

Gemisch dieses Perbromids mit bromwasserstoffsaurem Salz endlich entsteht, wenn man Brompyrrolidon längere Zeit sich selber überlässt, insbesondere unter dem Einfluss des Lichtes. Über diese Verbindungen habe ich im „Experimentellen Teil“ eingehend berichtet.

Experimenteller Teil.

Das experimentelle Material behandle ich in folgenden Abschnitten:

I. Molekulargewichtsbestimmung:
   a) Als Dampf,
   b) In Lösung.

II. Salze mit Säuren:
   a) Mit Bromwasserstoff,
   b) Mit Chlorwasserstoff.

III. Natriumpyrrolidon:
   Darstellung und Eigenschaften.

IV. Umsetzungen des Natriumpyrrolidons
   a) Einwirkung von schwefliger Säure und Kohlensäure,
   b) Einwirkung von Jod,
   c) Darstellung von Methylpyrrolidon; Aufspaltung des Methylpyrrolidons,
   d) Darstellung von Pyrrolidonessigester:
      1. Verseifen des Esters,
      2. Darstellung der freien Säure,
      3. Aufspaltung der Säure.

V. Brompyrrolidon:

a) Darstellung,
b) Spontane Umwandlung des Bromkörpers,
c) Untersuchung des Umwandlungsproduktes.

VI. Pyrrolidonperbromid:

a) Darstellung und Eigenschaften,
b) Vergleich des Umwandlungskörpers und des Perbromids.

VII. Umsetzungsversuche mit Brompyrrolidon:

a) Einwirkung alkoholischer Kalilauge,
b) Einwirkung von Natriumacetessigester,
c) Einwirkung von Natriummalonsäureester.

I.

Molekulargewichtsbestimmung.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Dampfdichte des Pyrrolidons ist man genötigt, die Verdampfung in stark luftverdünntem Raume vorzunehmen, da das Pyrrolidon bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt siedet. Für derartige Stoffe haben *Lunge-Neuberg*[1]) einen Apparat angegeben, der aus einer Vereinigung des V. Meyerschen Apparates mit der Lungeschen Gasbürette besteht und eine sehr bequeme Regulierung des Druckes gestattet, unter dem die Substanz vergast wird. Für einen so hochsiedenden Stoff wie das Pyrrolidon (Sdpkt. 250,5) bot es aufangs einige Schwierigkeit, die Temperatur während des Verdampfens unverändert zu erhalten. Ich benutzte deshalb ein für meine Versuche besonders hergestelltes Erhitzungsgefäss von folgender Form. Ein starkwandiger unten halbkugelig geschlossener Kupferzylinder von 6 cm Durchmesser und ca. 60 cm Höhe ist umgeben von einem etwas weiteren, unten offenen, oben geschlossenen Schutzmantel aus Eisenblech, der den Zweck hat, das Kupfergefäss durch die aufsteigenden Heizgase möglichst gleichmässig zu erwärmen. Der Eisenmantel trägt zur Verhinderung der Wärmestrahlung eine Hülle von Asbest; zur Abführung der Verbrennungs-

[1]) B. Ber. XXIV 724.

gäse dienen zwei am oberen Ende des Mantels angebrachte nach beiden Seiten herausragende Röhren von ca. 2,5 cm Durchmesser. In dem Kupfergefäss befindet sich nun freihängend die Glasbirne, so dass sie von allen Seiten gut von den Dämpfen der Erhitzungssubstanz — in diesem Falle Thymol (Sdpkt. 230°) — umspült werden kann. Durch diese Anordnung gelingt es, mit einer kleinen Bunsenflamme, die Temperatur längere Zeit in der gewünschten Höhe konstant zu erhalten.

Versuch:

Pyrrolidon (Siedepunkt 250,5°).

Bestimmung in Dampf siedenden Thymols (230°)

Substanzmenge	Gasvolumen	Druck	Dichte		Molekulargew.
			gefund.	berechn.	
Pyrrolidon C_4H_7NO = 85					
0,0575	18,4	70 mm	3,125	2,94	90,31
0,0595	19,7	80 mm	3,02	2,94	87,27

Die Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung bezw. Siedepunktserhöhung ergibt aus den auf Seite 11 angeführten Gründen stark abweichende Werte und zwar fand ich sie durchweg zu hoch. Immerhin ist aus den gefundenen Zahlen zu ersehen, dass das Pyrrolidon ein einfaches Molekül bildet.

I. Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung.

Substanzmenge	Erniedrigung	Molekulargew.	Differenz
Pyrrolidon C_4H_7NO = 85			
0,183	0,303	139,9	54,9
0,577	0,243	141,6	56,6

II. Siedepunktserhöhung in Benzollösung.

Substanzmenge	Erhöhung	Molekulargew.	Differenz
Pyrrolidon C_4H_7NO = 85			
0,1725	0,169	106	21
0,246	0,35	124,2	39,2
0,299	0,55	135,5	50,2
0,338	0,738	148,5	63,5

Wie aus den gefundenen Zahlen für das Molekulargewicht zu ersehen ist, sind diese bei der Gefrierpunktserniedrigung untereinander nahezu gleich, hingegen bemerkt man bei der Siedepunktserhöhung ein Steigen des Molekulargewichts mit zunehmender Konzentration.

II.

Salze mit Säuren.

A. Einwirkung von Bromwasserstoff auf Pyrrolidon.

2,5 g Pyrrolidon wurden in absolutem Äther (über Na getrocknet) gelöst und gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet bis ein kräftiger Niederschlag entstand. Dann wurde abgesaugt, mit absolutem Äther nachgewaschen und das Filtrat in einem Glasschälchen verdampft. Es ergab sich, dass nicht alles Pyrrolidon in Reaktion getreten war, das Einleiten von HBr also nicht bis zum Sättigungsgrad stattgefunden hatte. Nach Abzug dieser zurückgebliebenen Menge ergab sich eine Ausbeute von ca. 90%. Zur Brombestimm-

ung wurde eine kleine Menge in wenig heissem absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Äther wieder ausgefällt.

I. 0,2705 Subst.: 0,2065 AgBr Gef. 32,45% Br.
II. 0,271 Subst.: 0,2065 AgBr Gef. 32,39% Br.

Aus den Brombestimmungen ergibt sich, dass ein Mol. HBr mit 2 Mol. Pyrrolidon zusammengetreten ist zu einem dipyrrolidonbromwasserstoffsauren Salz von der Formel:

$$\left[\begin{matrix}C_4H_7NO \\ C_4H_7NO\end{matrix}\right]HBr$$

mit einem theoretischen Bromgehalt von

31,87%.

Die zu hohen Analysenwerte erklären sich vermutlich daraus, dass sich nebenbei auch eine kleine Menge eines einfach-pyrrolidonbromwasserstoffsauren Salzes gebildet hat. Es war jedoch nicht möglich eine vollständige Trennung dieser beiden herbeizuführen, da die Löslichkeitsverhältnisse nahezu gleich sind.

Das Dipyrrolidonmonobromhydrat ist ein weisser, krystallinischer Körper leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. An der Luft zieht er Wasser an. Er schmilzt ohne Zersetzung, jedoch nicht scharf zwischen 135—137°.

Bei einem zweiten Versuch wurden 2 g Pyrrolidon in absolutem Äther bis zur vollständigen Sättigung mit HBr behandelt, das reichlich ausgeschiedene Salz abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 3,7 g, d. h. 94% der Theorie. Das abgedampfte Filtrat hinterliess diesmal keinen Rückstand.

Zur Brombestimmung wurde das Salz wie vorhin umkrystallisiert.

I. 0,28 Subst.: 0,2995 AgBr Gef. 45,36% Br.
II. 0,3595 Subst.: 0,385 AgBr Gef. 45,34% Br.

Die Analysen lassen erkennen, dass sich ein Mol. Pyrrolidon mit ein Mol. HBr verbunden hat zu einem Mono-Pyrrolidonmonobromhydrat von der Formel:

$$(C_4H_7NO)HBr$$

mit einem theoretischen Bromgehalt von

48,19%.

Auch hier ist also die Reaktion nicht ganz glatt verlaufen; es hat sich nebenbei eine kleine Menge des Di-salzes gebidet, was den zu niedrigen Gehalt an Brom erklärt.

Das einfach-pyrrolidonbromwasserstoffsaure Salz ist ein weisser, krystallinischer Körper mit denselben Löslichkeitsverhältnissen wie das Di-salz. An der Luft ist es ebenfalls hygroskopisch.

Beim Versuch der Bestimmung des Schmelzpunktes erweicht es bei 110°, schmilzt dann bei 115° zu einer weissgefärbten Flüssigkeit, die bei 125° klar wird. Eine Zersetzung konnte nicht festgestellt werden.

Beide Salze reagieren auf Lackmus stark sauer und werden durch K_2CO_3-lösung zersetzt unter Rückbildung von Pyrrolidon.

B. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Pyrrolidon.

3 g Pyrrolidon in absolut ätherischer Lösung wurden mit 30% alkoholischer Salzsäure versetzt, so dass auf 2 Mol. Pyrrolidon ein Mol. HCl kam. Das reichlich ausfallende Salz wurde in der gleichen Weise wie vorhin gewonnen. Die Ausbeute betrug 3,4 g (94% der Theorie).

Zur Chlorbestimmung wurde eine Probe aus Alkohol und Äther umkrystallisiert.

I. 0,3165 Subst.: 0,251 AgCl Gef. 19,55% Cl.
II. 0,3525 Subst.: 0,2805 AgCl Gef. 19,62% Cl.

Aus der Analyse ergibt sich die Formel:

$$\left[\begin{matrix}C_4H_7NO\\C_4H_7NO\end{matrix}\right]HCl$$

mit einem theoretischen Chlorgehalt von 17,15%. Auch hier hat also eine Nebenreaktion stattgefunden.

Äusserlich gleicht dieses Salz vollkommen dem bromwasserstotfsauren Salz, auch in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse. Nur scheint es stärker hygroskopisch zu sein. Der Schmelzpunkt ist auch hier nicht scharf. Das Salz sintert erst zusammen, schmilzt dann zwischen 108—110° und wird bei 113° eine klare Flüssigkeit.

Endlich wurde in 2 g Pyrrolidon in ätherischer Lösung HCl bis zur vollkommenen Sättigung eingeleitet und wie bisher verfahren. Die Ausbeute betrug 2,7 g (92% der Theorie).

Chlorbestimmung einer umkyrstallisierten Probe:
I. 0,2345 Subst.: 0,271 AgCl Gef. 28,78%
II. 0,2605 Subst.: 0,301 AgCl Gef. 28,52%.

daraus berechnet sich die Formel

$(C_4H_7NO)HCl$

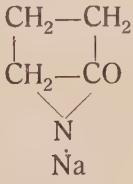
mit einem theoretischen Chlorgehalt von 29,16% Cl.

In den hauptsächlichsten Eigenschaften ist dieses Salz nicht von den anderen Salzen zu unterscheiden. Der Schmelzpunkt ist ebenfalls nicht scharf. Das Salz beginnt bei 125° zu erweichen, schmilzt zwischen 128—129° und wird bei 131° eine klare Flüssigkeit.

Auch diese beiden Salze reagieren auf Lackmus stark sauer und zersetzen eine K_2CO_3-lösung unter CO_2-entwicklung, wobei sich Pyrrolidon zurückbildet.

III.
Darstellung von Natriumpyrrolidon.

Die Natriumverbindung des Pyrrolidons



bildet sich sehr leicht. Versetzt man eine konzentrierte Lösung wässeriger oder alkoholischer Natronlauge mit Pyrrolidon, so fällt sofort ein weisser Niederschlag aus. Doch lässt sich auf diese Weise das Salz schlecht rein gewinnen, da es in Wasser und Alkohol zu leicht

löslich ist. Weit bequemer gestaltet sich die Darstellung, wenn man metallisches Natrium auf Pyrrolidon wirken lässt. Das Natrium wird zweckmässig in Pulverform [1]) verwandt. Zu diesem Zwecke wird es unter Xylol geschmolzen, kurze Zeit kräftig umgeschüttelt und das Xytol von Natrium abgegossen. Die letzten Reste Xylol kann man durch Waschen mit wenig wasserfreiem Benzol entfernen.

Zur Ausführung des Versuchs übergoss ich in einem Rundkolben frisch bereitetes Natriumpulver mit über Natrium getrocknetem thiophenfreien Benzol, so dass das Kölbchen etwa bis zur Hälfte gefüllt war. Hierzu fügte ich etwas mehr als die berechnete Menge Pyrrolidon und erhitzte am Rückflusskühler auf einem Wasserbade zu lebhaftem Sieden. Zu Anfang der Reaktion, besonders wenn sie etwas heftig einsetzt, macht sich die Bildung von Pyrrolidin durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar; im übrigen geht sie aber glatt und ruhig unter Entwicklung von Wasserstoff vor sich und ist nach etwa 3—4 Stunden vollendet. Zum Schluss ist es nötig, öfters kräftig umzuschütteln, um die Natriumkörnchen von der Umhüllung durch die gebildete Natriumverbindung zu befreien. Das Salz wird dann schnell auf einer Nutsche abgesaugt und einigemale mit reinem Benzol nachgewaschen. Diese Operation ist möglichst schnell auszuführen, um den zersetzlichen Körper dem Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure, sowie der Luftfeuchtigkeit nicht unnötig lange auszusetzen. Zur Entfernung der letzten Spuren Benzol wurde er, fein gepulvert, mehrere

[1]) B. Ber. 35, 3516.

Stunden lang im Vakuumexsikkator über Chlorkalcium und Natronkalk stehen gelassen. Ausbeute fast theoretisch.

Eigenschaften. Das Natriumpyrrolidon ist ein weisser, krystallinischer Körper, leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, aus den beiden letzten Lösungsmitteln wieder ausfällbar durch absolutem Äther. Es löst sich nicht in absolutem Äther, Aceton, Essigester, Ligroin, Benzol. Eine wässerige Lösung zeigt stark alkalische Reaktion, Silbernitrat erzeugt darin einen braunen Niederschlag von Ag_2O. Das Salz schmilzt bei 165—167° nicht scharf, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Kohleabscheidung ein. Der mit Wasser versetzte und mit Salzsäure angesäuerte kohlige Rückstand zeigt Pyrrolreaktion.

Natriumbestimmungen:

I. 0,214 Subst.: 0,131 $Na\,SO_4$
II. 0,31 „ 0,189 „
III. 0,264 „ 0,16 „

C_4H_6NaNO: Ber. Na 21,49%

Gef. I. 19,81; II. 19,74; III. 19,62.

Der Versuch durch Behandeln einer alkoholischen Pyrrolidonnatriumlösung mit alkoholischer Kupferacetatlösung ein entsprechendes Kupfersalz darzustellen, führte zu keinem greifbaren Ergebnis.

IV.

Versuche mit Natriumpyrrolidon.

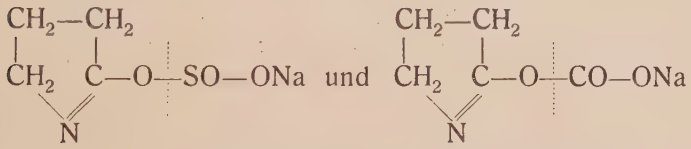
A. Einwirkung von SO_2 und CO_2.

Leitet man trockene schweflige Säure oder Kohlensäure über trocknes Natriumpyrrolidon, so reagiert es sofort unter heftiger Erwärmung. In einem Fraktionskölbchen wurde 1 g des Salzes ausgebreitet, durch Kältemischung gut gekühlt, dann ein mässiger Strom schwefliger Säure eingeleitet. Nach etwa $^1/_4$ Stunde wurde das Kölbchen herausgenommen und das Einleiten bei gewöhnlicher Temperatur fortgesetzt bis keine Einwirkung mehr zu bemerken war. Am Ende des Versuches war das weisse Salz zum Teil gebräunt und zusammengebackt, jedenfalls durch zurückgebildetes Pyrrolidon, das ich durch Ausziehen des Gemisches mit Äther gewinnen konnte. Das übrige Salz, soweit es untersucht wurde, bestand aus unverändertem Natriumpyrrolidon und Natriumsulfit. — Der Versuch mit Kohlensäure wurde ebenso ausgeführt, lieferte die gleichen Erscheinungen und führte zu demselben Ergebnis.

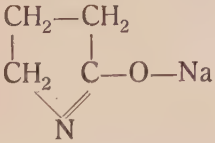
Ich traf nun insofern eine Abänderung als ich das frisch bereitete Natriumpyrrolidon in Benzol suspendiert beliess und unter guter Kühlung die beiden scharf getrockneten Gase einzeln einleitete. Die schweflige Säure wurde anfangs vollständig absorbiert, Kohlensäure wirkte nicht so energisch. Das Einleiten währte im ganzen $^1/_2$ Stunde und wurde zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Die beiden Niederschläge wurden dann gut abgesaugt und das Benzol verdampft.

Im ersten Falle fand sich darin die Hälfte des angewandten Pyrrolidons wieder vor, im zweiten bedeutend weniger. Das beim Versuch mit schwefliger Säure erhaltene gelbliche Salz ist in Wasser leicht löslich und entwickelt mit Säuren Schwefeldioxyd. Das andere ebenfalls gelbliche Salz ist auch in Wasser löslich und entwickelt mit Säuren Kohlendioxyd. Eine ammoniakalische Silberlösung wurde von der wässerigen Lösung des letzteren Salzes nicht reduziert.

Voraussichtlich bilden sich bei diesen Reaktionen komplizierte Additionsprodukte, die leicht eine Zersetzung erleiden. Am einfachsten denkbar und auch am wahrscheinlichsten wäre folgende Struktur:



Unter Beibehaltung dieser Formel müsste man sich allerdings das Natriumatom des Natriumpyrrolidons an die Carbonylgruppe gebunden denken.



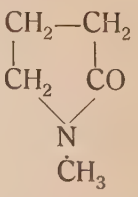
Das mit Kohlensäure behandelte Natriumpyrrolidon wurde im Einschlussrohr 4 Stunden lang auf 220° erhitzt, um ev. eine ähnliche Umwandlung zu bewirken, wie sie Phenolnatrium bei der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese [1]) zeigt. Es bildete sich aber auch hier nur Pyrrolidon zurück.

[1]) A. **113**, 125; **115**, 201.

B. Einwirkung von Jod.

Frisch bereitetes Natriumpyrrolidon in Benzollösung wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Jod versetzt. Jod in Pulverform zugegeben, reagierte äusserst langsam, dagegen in Benzol gelöst momentan. Das Reaktionsgemisch wurde, um einer etwaigen Erwärmung vorzubeugen, öfter in Eiswasser gekühlt. Es entstand ein kräftiger, gelblicher Niederschlag, der abgesaugt, mit Benzol zweimal nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Nach Abdampfen des Benzols blieb nur wenig dunkelbraunes Öl zurück. — Der Niederschlag ist in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung zeigt stark alkalische Reaktion, beim Zusatz von Salzsäure scheiden sich reichliche Mengen Jod ab. Wenn man im Reagensrohr erhitzt, bläht sich das Salz stark auf und scheidet Kohle ab, indem gleichzeitig ein braunes Öl herausdestilliert. — Etwa 5 g wurden in einem Fraktionskölbchen bei gewöhnlichem Druck erhitzt, es gingen 2,5 g eines braunen Öles über, das sich in der Hauptsache als Pyrrolidon erwies.

C. Darstellung von Methylpyrrolidon.



Aus 4,2 g Natrium und 16 g Pyrrolidon (15,5 berechnet) wurde in der oben beschriebenen Weise das

Natriumsalz dargestellt und hierzu etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl (26,5 g) gefügt. Bei gewöhnlicher Temperatur war zunächst so gut wie gar keine Einwirkung zu bemerken, erst beim Erhitzen auf 60—70° trat Umsetzung ein, welche unter häufigem Schütteln in 2 Stunden vollendet war. Darauf wurde vom Jodnatrium abfiltriert, das Benzol verdampft und der hellbraune Rückstand fraktioniert. Bis 180° wurde ein Vorlauf (1,5 g) aufgefangen, dann stieg das Thermometer schnell bis 193°, von wo ab die Hauptmenge (9 g) innerhalb 5 Grade überging. Oberhalb 198° färbte sich das Destillat stark braun, gleichzeitig trat Zersetzung unter Kohleabscheidung ein. Der Nachlauf roch stark nach Pyrrolidin. Die Hauptmenge wurde noch einmal destilliert und ich erhielt 6 g eines farblosen Öles, das zwischen 195—196° überging. Um es vollständig von dem ihm anhaftenden Geruch nach organischen Basen zu befreien, wurde es mit der doppelten Menge Wasser versetzt und nochmals überdestilliert. Mit den Wasserdämpfen gingen dann die Verunreinigungen hinfort, während das Methylderivat selbst zurückblieb, da es nur wenig flüchtig ist. Das so gereinigte Öl wurde analysiert:

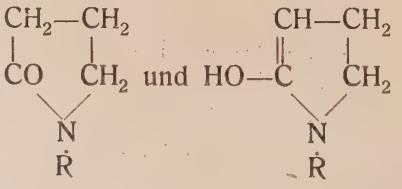
Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

I. 0,2145 Subst.: 0,1815 H_2O; 0,483 CO_2
II. 0,242 Subst.: 0,201 H_2O; 0,542 CO_2

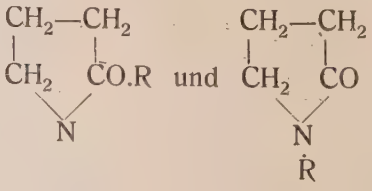
C_5H_9NO Ber. H: 9,09 C: 60,6
Gef. H: 9,4 C: 61,07
9,31 61,08.

Stickstoffbestimmung:
0,1575 Subst.: 19,2 ccm N (19,5°, 752 mm)
C_5H_9NO Ber. N: 14,14 Gef. N: 13,83.

Eigenschaften: Das Methylpyrrolidon ist ein farb- und geruchloses Öl, das zwischen 195—196° siedet. In Kältemischung erstarrt es nicht, beim Zusatz von Wasser tritt Erwärmung ein. In Wasser sowie organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Sehr eigentümlich ist die geringe Flüchtigkeit dieses Methylderivates mit Wasserdämpfen, während *Tafel* und *Stern*[1]) am Äthyl- und am Isopropylpyrrolidon eine sehr starke Flüchtigkeit besonders hervorheben. Dies findet seine Erklärung darin, dass voraussichtlich Pyrrolidon und seine Methylderivate einerseits und die Äthyl- und Isopropylderivate andererseits verschiedene Konstitution haben werden im Sinne der beiden pseudomeren Formen:



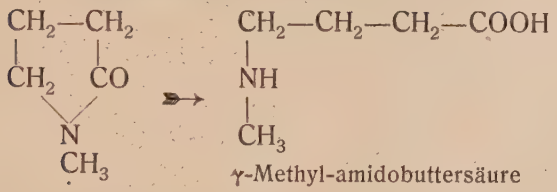
Eine Pseudomerie im Sinne der beiden Formen:



[1]) B. Ber. XXXIII. 2224.

ist als ausgeschlossen zu betrachten, wie die im folgenden Abschnitt beschriebene Aufspaltung des Methylpyrrolidons zu einer γ-Methylamidobuttersäure beweist.

Aufspaltung des Methylpyrrolidons.



γ-Methyl-amidobuttersäure

3,2 g Methylpyrrolidon wurden mit der $2\,^1/_2$ fachen Menge krystallisierten Barythydrats und der zehnfachen Menge Wassers 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann das entstandene Baryumsalz zersetzt durch Einleiten von Kohlensäure in die noch heisse Lösung. Diese wurde vom Baryumkarbonat durch Absaugen auf einer Nutsche getrennt und das Baryumsalz nochmals mit wenig Wasser angerührt und wieder abgesaugt. Die letzten Spuren Baryum wurden sorgfältig aus dem Filtrat mittels Schwefelsäure entfernt. Aus der so von Schwefelsäure und Baryum freien Lösung erhielt ich nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade ein gelbliches Öl, das mit etwa der dreifachen Menge absoluten Äthers ausgezogen, nach Abgiessen des letzteren in wenig absoluten Alkohol gelöst und mit absoluten Äther wieder ausgefällt wurde. Nach Abfiltrieren von einem geringfügigen Niederschlag, der sich als Verunreinigung erwies, wurde das Behandeln mit Alkohol und Äther noch zweimal wiederholt und es gelang so, alles Öl zur Krystallisation zu bringen. Zuletzt wurde der krystallinische Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Äther nachgewaschen und

in möglichst wenig warmen absoluten Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung kam soviel absoluter Äther bis die auftretende Trübung eben noch wieder verschwand. Nach einiger Zeit schieden sich Krystalle aus, die schnell abgesaugt, zwischen gehärtetem Fliesspapier getrocknet und sofort in einen Exsikkator gebracht wurden, da der Körper an der Luft leicht zerfliesslich ist. Die Ausbeute betrug 2,9 g d. h. 77% der Theorie.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,186 Subst.: 0,1614 H_2O; 0,348 CO_2

$C_5H_{11}NO_2$:	H	C
Ber.	9,4	51,28
Gef.	9,73	51,02

Stickstoffbestimmung:

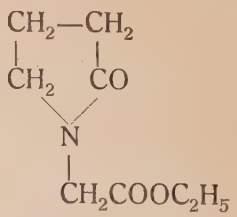
0,188 Subst.: N: 19,7 ccm (17°, 744 mm)

$C_5H_{11}NO_2$: Ber. 11,96%

Gef. 11,9%

Eigenschaften: Die γ-Methyl-amidobuttersäure ist ein weisser, krystallinischer Körper, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Sie schmilzt bei 142°. An der Luft ist sie leicht zerfliesslich. Ein Nitrosoprodukt darzustellen, gelang nicht.

D. Darstellung von Pyrrolidonessigester.



Zu frisch bereitetem, in Benzol suspendiertem Natriumpyrrolidon, dargestellt aus 3,8 Natrium und

13,5 g Pyrrolidon, wurde die berechnete Menge (20,2 g) Chloressigäthylester allmählig hinzugegeben. Der Ester war mit etwa der doppelten Menge Benzol verdünnt. Die Umsetzung ging unter schwacher Erwärmung vor sich und es wurde öfters in Eiswasser gekühlt. Das entstandene Chlornatrium bildete mit dem Reaktionsprodukt eine gallertartige Mischung, die sich sehr schwer filtrieren liess. Um eine bessere Abscheidung des Niederschlages zu erzielen, wurde mehrere Stunden lang in der Schüttelmaschine geschüttelt, dann absitzen gelassen, filtriert und das Benzol verdampft. Es blieben 16 g einer braunen Flüssigkeit zurück. Das abgesaugte Chlornatrium wurde nochmals mit etwas frischem Benzol versetzt, tüchtig durchgeschüttelt, und das Filtrat zur Hauptmenge gegeben. Beim Destillieren ging der weitaus grösste Teil (11 g) zwischen 280—285° über, der Nachlauf (1 g) bildete ein dickes braunes Öl, schwach nach Pyrrolidin riechend. Oberhalb 290° trat Zersetzung und Kohleabscheidung ein. Für die Analyse wurde eine Fraktion von 280—83° benutzt:

Kohlen- Wasserstoffbestimmung:

0,2175 Subst.: 0,449 CO_2; 0,1495 H_2O

$C_8H_{13}NO$	C	H
Ber.	56,14	7,6
Gef.	56,3	7,7

Stickstoffbestimmung:

0,229 Subst.: N 16,5 ccm (744,3 mm, 21°)

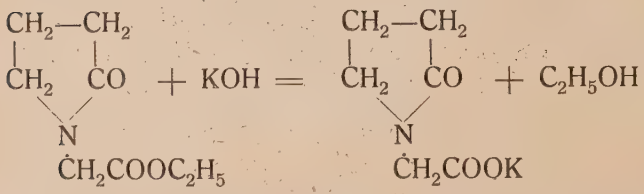
$C_8H_{13}NO_3$ Ber. 8,18

Gef. 8,03.

Eigenschaften: Pyrrolidonessigester ist ein gelbliches Öl, leicht löslich in organischen Lösungs-

mitteln. Mit etwa der doppelten Menge Wasser versetzt tritt eine Trübung auf. Der Ester siedet zwischen 280—83°. Er erstarrt auch beim Einstellen in eine Kältemischung nicht.

Verseifung des Pyrrolidonessigesters.



Pyrrolidonessigester wurde mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis (ca. 6% Lsg.) versetzt und zunächst einen Tag stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit war eine merkliche Einwirkung nicht festzustellen. Darauf wurde 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und in die noch immer alkalisch sich erweisende heisse Lösung Kohlensäure eingeleitet. Nach Abfiltrieren von wenig ausgeschiedenem Kaliumkarbonat und Eindampfen bis zur Trockne wurde der feste Rückstand in wenig warmen absoluten Alkohol gelöst und soviel absoluter Äther zugesetzt, bis eben eine schwache Trübung eintrat. Nach einiger Zeit schieden sich Krystalle in reichlicher Menge ab, die abgesaugt und dann nochmals in der angegebenen Weise mit Alkohol und Äther behandelt wurden. Man erhielt so ein weisses, krystallinisches Salz, das zunächst mit einem Gemisch gleicher Teile absoluten Alkohols und Äthers, dann mit absoluten Äther allein nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. — So ergaben 5 g Ester 5,1 g Kaliumsalz als Rohprodukt und 4 g als Reinprodukt.

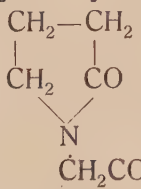
Kaliumbestimmung:

I. 0,257 Subst.: 0,109 K_2SO_4
II. 0,249 Subst.: 0,106 „
$C_6H_8NO_3K$ Ber. K 21,59%
Gef. K 19,06 u. 19,11

Bei einem späteren Versuch wurden 23 g Ester mit ca. 10% alkoholischer Kalilauge verseift. Nachdem etwa die Hälfte der berechneten Alkalimenge zugesetzt war, trat bereits bei gewöhnlicher Temperatur Abscheidung des Kalisalzes ein, welche sich bei weiterem Zusatz derart vermehrte, dass die ganze Masse erstarrte und wiederholt mit absoluten Alkohol verdünnt werden musste. Bei diesem Versuch wurde nicht erwärmt, sondern zur Vervollständigung der Umsetzung nur längere Zeit in der Schüttelmaschine geschüttelt.

Eigenschaften: Das Kaliumsalz der Pyrrolidonessigsäure ist an der Luft leicht zerfliesslich und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, dagegen ist es unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, er liegt zwischen 209—213°. Die Versuche Kupfer- und Bleisalze herzustellen durch Versetzen mit konzentrierten Lösungen von Kupferacetat und -nitrat bezw. Bleiacetat führten zu keinem Ergebnis, da die Salze zu leicht löslich sind.

Darstellung der Pyrrolidonessigsäure.



Pyrrolidonsaures Kalium wurde mit der berechneten Menge n-HCl zersetzt und alles zur Trockne ab-

gedampft. Der Rückstand wurde dann mit warmen, absoluten Alkohol aufgenommen, von ungelöst bleibenden Chlorkalium abfiltriert, das auf dem Filter noch mit wenig Alkohol nachgewaschen wurde. Aus der alkoholischen Lösung liess sich dann die freie Säure durch Zusatz von etwa der doppelten Menge absoluten Äthers gut ausfällen. Das Rohprodukt war durch ein braunes, öliges Nebenprodukt etwas verunreinigt und musste deshalb zweimal aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert werden. Um einen analysenreinen Stoff zu erhalten wurde eine entsprechende Menge in wenig heissem absoluten Alkohol gelöst und durch Zusatz von absoluten Äther wieder ausgefällt. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation waren die Krystalle vollkommen weiss. — Bei einem Versuch erhielt ich aus 4 g Kalisalz 3 g Rohausbeute an freier Säure.

Kohlen-Wasserstoffbestimmungen:

0,1825 Subst.: 0,338 CO_2; 0,109 H_2O

$C_6H_5NO_3$	C	H
Gef.	50,51	6,69
Ber.	50,35	6,29

Stickstoffbestimmung:

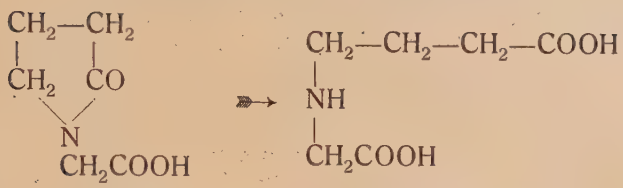
0,1875 Subst.: N 16,1 ccm (21°, 748,8 mm)

$C_6H_9NO_3$ Ber. 9,79

Gef. 9,65.

Eigenschaften: Die Pyrrolidonessigsäure bildet weisse Krystalle, die sich unter dem Mikroskope als feine dünne Nadeln präsentieren. Die Säure schmilzt bei 143°. Sie ist an der Luft nicht zerfliesslich, löst sich leicht in heissem Wasser und Benzol, beim Erkalten gut auskrystallisierend. Sehr leicht löslich ist sie in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

Aufspaltung der Pyrrolidonessigsäure.



2,9 g Pyrrolidonessigsänre wurden in der auf Seite 33 angegebenen Weise mit $Ba(OH)_2$ 2 Stunden lang gekocht, Kohlensäure eingeleitet, abgesaugt und Baryum- und Schwefelsäure frei gemacht. Nach dem Abdunsten auf dem Wasserbade blieb ein gelbliches Öl zurück, das auf Zusatz von absoluten Äther und nach längerem Reiben mit dem Glasstabe zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. Ausbeute 2,2 g.

Die Substanz löst sich in weniger als dem gleichen Gewicht Wasser (1,8 g) schon bei mässiger Wärme auf. Beim Erkalten der konzentrierten Lösung tritt leicht Übersättigung ein, aber bei Einimpfung eines kleinen Krystalls beginnt die krystallinische Abscheidung. Man erkennt unter dem Mikroskope schön ausgebildete Prismen. Zur Umkrystallisation wurde die gelblich gefärbte wässerige Lösung mit wenig Tierkohle gekocht, wodurch die Lösung etwas heller wurde. Darauf wurden ca. 5 ccm absoluten Alkohols zugesetzt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung kleiner Kryställchen, die durch weiteren Zusatz absoluten Alkohols dann vervollständigt wurde. Ausbeute 1,1 g. Das Aufspaltungsprodukt ist ein weisser, krystallinischer Körper mit dem Schmelzpunkt 156°. Nach dem Schmelzen tritt Zersetzung ein.

Es zeigte sich, dass die Aufspaltung der Pyrrolidonessigsäure zu einer Glycolylbuttersäure nicht vollständig verlaufen war unter den angegebenen Bedingungen. Leider ging mir das Ausgangsmaterial gänzlich aus, so dass ich die Aufspaltung auf andere Art und Weise nicht versuchen konnte.

Analysen der aufgespaltenen Säure.

Kohlen-Wasserstoffbesimmungen:

0,1715 Subst.: 0,1015 H_2O; 0,303 CO_2

	C	H
Gef.	48,1	6,63
Ber. für $C_6H_{11}NO_4$	44,72	6,83

Stickstoffbestimmung:

0,16 Subst.: N 12,8 ccm (20°, 756,5 mm)

	N
Gef.	9,11%
Ber. für $C_6H_{11}NO_4$	8,69

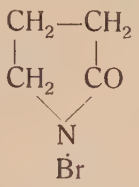
V.

Brompyrrolidon.

(Versuche mit Brompyrrolidon und Bromidbrompyrrolidon.)

A. Darstellung des Brompyrrolidons.

Die Darstellung des Brompyrrolidons



geschieht nach der Angabe von *Tafel*,[1]) indem man Pyrrolidon unter Eiskühlung trofenweise mit der doppelten Menge Brom versetzt. Es entsteht dann zunächst eine rot gefärbte Krystallmasse, die ich näher untersucht habe und über die ich später berichten werde. In dem Masse wie weiteres Brom zugefügt wird, verflüssigt sie sich jedoch zum Teil wieder und man erhält zum Schluss einen dicken rotbraunen Krystallbrei, in dem sich noch einzelne feste Brocken befinden, die man zweckmässig mit Hilfe eines vorn abgeplatteten Glasstabes zerdrückt. Fügt man nun ebenfalls unter Kühlung allmählich 20% Kalilange hinzu, so gehen die Kryställchen vollständig in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich immer heller. Ist sie fast entfärbt, so beginnt plötzlich die Abscheidung gelber Krystalle, die erst im Laufe mehrerer Stunden vollständig beendet ist. Ver-

[1]) B. 33, 2229.

wendet man höherprozentige Lauge, z. B. 40%, so ist das abgeschiedene Salz schneeweiss. Ich habe weiter gefunden, dass sich im Filtrat noch beträchtliche Mengen des Körpers befinden, die man durch Ausziehen mittels Chloroform leicht gewinnen kann. Bei langsamen Verdunsten des Chloroforms krystallisiert der Bormkörper in schönen farblosen fast rechtwinkeligen Platten aus. Die Ausbeuten sind zufriedenstellend und betragen im Durchschnitt 85% der theoretisch möglichen Menge.

B. Spontane Umwandlung des Bromkörpers.

Wie eben erwähnt habe ich das Brompyrrolidon in einer gelblichen und einer farblosen Form erhalten je nach der Konzentration der verwandten Kalilauge. Das gelbliche Salz weist einen schwachen Bromgeruch auf, der dem weissen gänzlich fehlt. Das letztere erhielt ihn aber auch nach zweitägigem Stehen am Licht, wobei gleichzeitig eine deutliche Gelbfärbung der ganzen Masse eintritt. Es handelt sich hier augenscheinlich um eine langsame Zersetzung, die unter Verfärbung und schwacher Bromentwicklung vor sich geht. Ich verfolgte diese Erscheinung nun näher und beobachtete die Veränderungen, die Brompyrrolidon im Dunklen, sowie unter dem Einfluss des Tageslichtes erleidet.

Eine grössere Menge wurde an einem kühlen und vollständig dunklen Ort im Chlorcalciumexsikkator 3 Monate lang stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit war sie bedeckt mit einer dunklen, braunen, stark nach Brom riechenden Schmiere, unter welcher sich ein rotbrauner Körper befand. Die ganze Masse

wurde unter Erwärmen in Chloroform gelöst und es schieden sich beim Erkalten kleine rotbraune Kryställchen aus, die von der stark nach Brom riechenden Mutterlauge durch Abpressen zwischen Filtrierpapier befreit wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform und Abpressen zwischen gehärtetem Filtrierpapier wurde in der roten Substanz eine Brombestimung ausgeführt:

0,24 Subst.: 0,2735 AgBr
Gef. Br 48,33%

Im direkten Tageslicht wird das Brompyrrolidon viel rascher verändert. Setzt man z. B. einen verschlossenen Erlenmeyer, dessen Boden mit einer dünnen Schicht Brompyrrolidon bedeckt ist, der heissen Sommersonne aus, so ist nach etwa 20 Minuten das ganze Gefäss mit Bromdämpfen angefüllt. Der Körper hat also eine starke Zerstzung erfahren. Das zerstreute Tageslicht wirkt nicht so energisch.

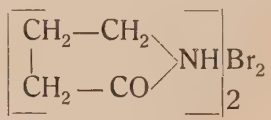
23 g schneeweisses Brompyrrolidon wurden im Chlorkaliumexsikkator der Einwirkung des zerstreuten Tageslichtes überlassen, der Zutritt der direkten Sonnenstrahlen jedoch verhindert. Nach einigen Tagen färbte sich die Masse gelblich und nahm nach etwa 4 Wochen eine hübsche kadmiumgelbe Farbe an. Der Schmelzpunkt — 95° — stimmte noch mit dem des weissen Produktes überein. Dann begann das Gelb allmählich missfarbig zu werden und es traten nun vereinzelt kleine rotbraune Kryställchen auf, die mit der Zeit das Ganze durchsetzten. Nach $2\,^1/_2$ Monaten war die Umwandlung vermutlich beendet, denn der ehemals weisse Körper hatte sich in einen gleichmässig roten verwandelt. Eine braune Schmiere war diesmal nicht entstanden.

C. Untersuchung des Umwandlungsproduktes.

Mit dem Rohprodukt wurden folgende Versuche angestellt: Löst man eine kleine Menge in sehr wenig warmen Chloroform und lässt vorsichtig auskrystallisieren, so scheiden sich zunächst gelbe Kryställchen ab, die erst nachträglich rot werden. Am raschesten tritt dies ein, wenn man die Krystalle mit einem scharfkantigen Glasstabe reibt. — Versetzt man die Chloroformlösung mit Petroläther, so entsteht ein gelber käsiger Niederschlag, welcher ebenfalls nach einigen Minuten rot zu werden beginnt. In beiden Fällen entsteht also zunächst der gelbe Bromkörper wieder, um sich vor unsern Augen in den roten umzuwandeln.

Die ganze Masse — 23 g — wurde nun mit 7 ccm kaltem Chloroform zu einem dicken Brei angerührt und schnell abgesaugt. Auf dem Filter blieben 15,5 g zurück. Der Rest — 7,5 g — hatte sich in dem Filtrat zu einer tiefroten Mutterlauge gelöst, die später besonders untersucht wurde. Die 15,5 g wurden dann nochmals aus wenig siedendem Chloroform umkrystallisiert, die Krystalle schnell abgesaugt, zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepresst und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 9 g.

Analysen berechnet für die Formel:



Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,2275 Subst.: 0,2481 CO_2; 0,0895 H_2O.

$C_8H_{14}N_2O_2Br_2$ Ber. C 29,09, H 4,24.

Gef. C 29,74, H 4,40.

Brombestimmung:

0,2025 Subst. 0,0983 AgBr
$C_8H_{14}N_2O_2Br_2$ Ber. Br 48,48
Gef. Br 48,54

Der Bromkörper bildet Krystalle von schöner, roter Farbe, äusserlich der Chromsäure ähnlich. Er schmilzt bei 87° zu einer hellroten Flüssigkeit, doch erweicht er bereits bei 83° und bildet dann eine dunkle zähe Masse. Erhitzt man über den Schmelzpunkt, so färbt sich bei 147° die hellrote Flüssigkeit schwarz und bei 175° kocht sie in dem Schmelzröhrchen auf und zersetzt sich. Dieselben Eigenschaften zeigte das auf Seite 42 geschilderte Umwandlungsprodukt. Der Schmelzpunkt liegt dort bei 88°—89°. Es ist zweifellos identisch mit dem eben besprochenen.

Das Produkt ist aber offenbar nicht einheitlich. Es besteht zum Teil aus einem roten Perbromid, welches mit Jodkaliumlösung sofort Jod abscheidet und sich schon mit Wasser unter Bromabscheidung zersetzt. Das aus Jodkalium abgeschiedene Jod entsprach:

29,94 % und 29,91 % Br.

Als das Produkt nochmals aus wenig warmen Chloroform umkrystallisiert wurde, stieg das Bromidbrom auf 32,04 %.

8 Tage später wurde eine weitere Probe des zweimal umkrystallisierten Salzes titriert, um zu sehen, ob die Umlagerung fortgeschritten und eine wesentliche Änderung im Bromgehalt eingetreten wäre. Vorher wurde die Probe im Reibschälchen unter starkem Druck mit dem Pistill zerrieben, um dadurch eventuell eine

weitere Umlagerung zu bewirken. Der Bromgehalt blieb aber annähernd derselbe:

31,3 % gegen 32,04 %.

Ein anderer Teil des Broms ist als Bromwasserstoff vorhanden, denn löst man die Substanz in Chloroform und schüttelt mit überschüssigem feinverteilten Silber, so liefert das farblose Filtrat bei Zusatz von Wasser und Silbernitrat sofort einen kräftigen Niederschlag von Bromsilber.

Es ist auf keine Weise gelungen, diese beiden Stoffe zu trennen, oder die dem bromwasserstoffsauren Salz zu Grunde liegende Base zu fassen. Die zuerst aus dem Umwandlungsprodukt gewonnene Chloroformmutterlauge enthält grössere Mengen davon, denn nach mehrtägigem Stehen schied sich ein weisser, krystallinischer Körper ab, der mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberbromid gab und mit Pottaschelösung Kohlensäure entwickelte. Nun wurde die gesamte Mutterlauge nebst dem abgeschiedenen Salz mit einer gesättigten Pottaschelösung versetzt bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, dann noch etwas Chloroform zugefügt, tüchtig durchgeschüttelt und abgehoben. Nach Abdunsten des Lösungsmittels blieb ein bräunlich gefärbtes Öl zurück. Durch Destillation im Vakuum (15 mm) liess sich daraus Pyrrolidon gewinnen, doch zersetzte sich vorher ein anderer Teil unter starker Kohleabscheidung. In gleicher Weise wurde mit dem Rest des umkrystallisierten Umwandlungskörpers verfahren, doch war es auch hier nicht möglich, die abgeschiedene Base zu isolieren.

VI.

Pyrrolidonperbromid.

Ein den bisher beschriebenen Umwandlungskörpern ähnliches Produkt entsteht, wenn man eine Lösung von frisch destilliertem Pyrrolidon in etwa der doppelten Menge Chloroform mit 1 Atom Brom pro Molekül unter Eiswasserkühlung zusammengibt. Beim Vermischen des Chloroforms mit Pyrrolidon war eine Erwärmung zu bemerken. Wenn etwa die Hälfte des Broms zugefügt ist, beginnt die Abscheidung brauner Krystalle, (etwa wie amorpher Phosphor) die sich bis zum Schluss stark vermehren. Ausbeute 4,9 g aus 3,7 Pyrrolidon.

Nach einmaligem Umkrystallisieren gab eine titrierte Probe: 35,7 % Bromidbrom. Der Schmelzpunkt des Präparates, das wesentlich dunkler gefärbt war, als das Umwandlungsprodukt von Brompyrrolidon, lag bei 89° statt bei 87° bei letzterem. Bei 140° tritt bei beiden Präparaten Dunkelfärbung ein, bei 175° Aufkochen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind für beide Präparate etwa die gleichen. Beide werden von warmen Chloroform leicht, von Benzol schwer gelöst. Wird mit Xylol erwärmt, so löst sich zunächst ein Teil mit roter Farbe auf, dann tritt plötzlich eine Verfärbung ein und beim Erkalten krystallisiert ein weisses Salz aus, wohl das gleiche, das man mit Aceton erhielt, wie im nächsten Abschnitt näher ausgeführt wird.

Bei einem späteren Versuch führte ich die Bromierung in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung (-17°) aus. Das umkrystallisierte Salz war dunkler gefärbt als das vorige, was wohl auf den höheren Bromidbromgehalt — 37,5 gegen 35,7 — zurückzuführen ist.

Endlich führte ich die Bromierung des Pyrrolidons in etwa der vierfachen Menge Benzol aus. Als Kühlung diente Eiswasser; das Brom war in der doppelten Menge Benzol gelöst. Ausbeute 12,2 g aus 9,5 g Pyrrolidon. — Der umkrystallisierte Körper war ebenfalls dunkler gefärbt als der umgewandelte. Schmelzpunkt 88—89°; Gehalt an Bromidbrom: 36,1 %. Die Krystalle rochen stark nach Brom, bedeutend stärker als die in Chloroformlösung dargestellten. — Eine Probe wurde bei möglichst niederer Temperatur (40°) aus Chloroform umkrystallisiert, um eine eventuelle Zersetzung tunlichst zu vermeiden. Das Bromidbrom änderte sich jedoch sehr wenig:

36 % gegen 36,1 %.

Alle bisher beschriebenen Bromidbromkörper haben eine charakteristische Eigenschaft gemeinsam: Lässt man gewisse organische Verbindungen mit ersetzbaren Wasserstoffatomen auf Bromidbrompyrrolidon wirken, so substituiert nur ein Atom Brom die äquivalente Menge Wasserstoff, welche seinerseits mit dem Pyrrolidonrest zusammentritt zu einem dipyrrolidonbromwasserstoffsauren Salz. Ich habe dies festgestellt bei Aceton, Acetessigester, Malonsäureester und Xylol und will den Versuch mit Aceton näher beschreiben.

2,5 g Bromidbrom (umgewandelt) wurde mit 3 g reinem Aceton (aus Bisulfit) übergossen und erwärmt. Sobald das Aceton zu sieden anfing, trat Umsetzung unter lebhaftem Aufkochen ein und die ganze Masse erstarrte zu einem weissen Krystallbrei. Gleichzeitig machte sich der durchdringende Geruch des Bromacetons bemerkbar. Es wurde abgesaugt und mit

wenig Aceton nachgewaschen. Das Filtrat war gelblich gefärbt. Ausbeute betrug 1,5 g ca. 80% der Theorie.

Nach Abdampfen des überschüssigen Acetons blieb ein bräunlich gefärbter, öliger Rückstand, der im Vakuum (16 mm) aus einem Wasserbade von ca. 80° fraktioniert wurde. Die Hauptfraktion bestand aus Bromaceton.

Zur Analyse wurde eine kleine Menge in wenig heissem, absoluten Alkohol gelöst, durch ein kleines Filterchen filtriert und mit absolutem Äther wieder ausgefüllt.

Analysen berechnet für die Formel:

$$\begin{matrix} C_4H_7NO \\ \diagdown \\ \quad HBr \\ \diagup \\ C_4H_7NO \end{matrix}$$

Kohlen-Wasserstoffbestimmung:

0,234 Subst.: 0,335 CO_2; 0,1305 H_2O

$C_8H_{15}N_2O_2Br$. Ber. C 38,24 H 5,97

Gef. C 38,65 H 6,25

Stickstoffbestimmung:

I 0,2065 Subst.: 19,2 ccm N (16° 759 mm)

II 0,22 Subst.: 21 ccm N (19° 752,8 mm)

$C_8H_{15}N_2O_2Br$ Ber. N = 11,15

Gef. I. 10,85 N II. 10,86 N

Brombestimmung:

0,1995 Subst.: 0,152 AgBr

$C_8H_{15}N_2O_2Br$ Ber. 31,87 Br

Gef. 32,42 Br.

Der Körper gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem auf Seite 22 beschriebenen, der aus 2 Mol. Pyrrolidon und 1 Mol. HBr dargestellt wurde.

Nur der Schmelzpunkt — 137° — ist scharf, da hier ausserdem kein anderes Salz mitentstanden ist. In Aceton ist das Salz etwas löslich.

Farbloses Brompyrrolidon reagiert nicht mit Aceton, Acetessigester und Malonsäureester. Erhitzt man es mit Aceton, so ist selbst nach längerem Kochen keine Einwirkung der beiden Stoffe aufeinander zu bemerken; beim Erhitzen mit Acetessigester tritt intensive Braunfärbung und allmähliche Zersetzung ein, beim Erhitzen mit Malonsäureester endlich wird das Brompyrrolidon unter Bromentwicklung und Kohleabscheidung zersetzt. Es ist bemerkenswert, dass diese Umsetzungen sehr gut stattfinden, wenn man das Reaktionsgemisch längere Zeit dem direkten Sonnenlicht aussetzt. Und zwar entsteht dabei wieder dipyrrolidonbromwasserstoffsaures Salz in allen 3 Fällen. Man muss also annehmen, dass zunächst eine Umwandlung in das Perbromid stattfindet, die allerdings bei Gegenwart von Aceton und Acetessigester sehr schnell verläuft (vgl. Versuch). Das Sonnenlicht scheint auch eine besondere Rolle dabei zu spielen, denn die Reaktionen lassen sich z. B. durch Erhitzen nicht beschleunigen.

9 g Brompyrrolidon (etwas gelb) wurden in einen Rundkolben mit der dreifachen Menge reinen Acetons versetzt und dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbte sich allmählich dunkler und nahm schliesslich eine rotbraune Färbung an. Gleichzeitig löste sich der Bromkörper langsam im Aceton auf. Jetzt wurde eine Probe der Lösung herausgenommen und allmählich bis zum Sieden erhitzt, doch trat keine Umsetzung ein. Etwa $^1/_2$ Stunde, nachdem alles in Lösung gegangen war, trat plötzlich Abscheidung der weissen Krystalle ein, indem sich gleichzeitig die

rotbraune Flüssigkeit vollständig entfärbte. Nun wurde abgesaugt und das Salz wie vorhin umkrystallisiert. Der ganze Umsetzungsprozess — dieser Versuch wurde im Winter angestellt — nahm etwa 10 Stunden in Anspruch, doch ist die Dauer desselben von der Stärke der Belichtung abhängig und vollzieht sich im Sommer in entsprechend kürzerer Zeit.

Eine Brombestimmung ergab 32,35% Br. (Ber. 31,87), der Schmelzpunkt fand sich zu 137°.

Die Versuche mit Acetessigester und Malonsäureester wurden ebenso ausgeführt wie der mit Aceton. Nur reagierte Acetessigester leichter (schon nach wenigen Stunden) wie letzteres, Malonsäureester dagegen bedeutend schwerer (erst nach ca. 8 Tagen). Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten der entstandenen Salze gestatteten keinen Zweifel über die Indentität mit dem oben erhaltenen.

VII.

Umsetzungsversuche mit Brompyrrolidon.

A. Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Brompyrrolidon.

Eine abgewogene Menge gelbes Brompyrrolidon wurde in Alkohol gelöst und mit einer gesättigten Lösung alkoholischen Kalis bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Bei gelindem Erwärmen trat eine deutliche Abscheidung von Bromkalium ein. Die noch warme Lösung wurde nochmals so lange tropfenweise mit Alkali versetzt, bis auch nach heftigem Schütteln

die alkalische Reaktion bestehen blieb. Jetzt wurde vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit der doppelten Menge absoluten Äthers versetzt, worauf der Rest des im Alkohol gelösten Bromkaliums ausfiel und abfiltriert wurde. Nun wurden Alkohol und Äther verdampft und der Rückstand, ein braunes Öl, mit absoluten Äther ausgezogen. Nach dem Abdunsten des letzteren blieb ein gelbes Öl zurück, das langsam Gasblasen entwickelte. Beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren, zersetzte es sich vollkommen. Eine besondere Probe des Öls mit Wasser versetzt, trübte sich stark.

B. Einwirkung von Natriumacetessigester auf Brompyrrolidon.

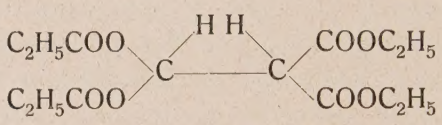
Zu frisch bereitetem in absoluten Äther suspendierten Natriumacetessigester wurde die berechnete Menge gelben Brompyrrolidons in kleinen Portionen zugesetzt und ständig in einer Eis- Kochsalz- Kältemischung gut gekühlt. Es trat sofort Umsetzung ein unter Bildung eines kräftigen Niederschlags von Natriumbromid, während sich die ätherische Lösung gleichzeitig braun färbte. Darauf wurde abfiltriert und der Äther abgedunstet. Das zurückbleibende braune Öl zersetzte sich beim Versuch, es im Vakuum (19 mm) zu destillieren sofort unter Abspaltung von Kohlensäure. Der Rest wurde mit Natronlauge übersättigt und kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht, wobei Geruch nach Pyrrolidin auftrat. Nun wurde nochmals versucht, durch Destillation etwas einheitliches zu gewinnen, doch ergab der Rest keinen bestimmten Siedepunkt.

C. Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Brompyrrolidon.

3,8 g Natrium in Form eines feinen Drahtes wurden mit etwa 100 ccm absoluten Äthers übergossen und dann 26,1 g frisch destillierter Malonsäureester hinzugesetzt. Die Umsetzung ging unter lebhafter Wasserstoffentwicklung vor sich. Zuletzt musste öfters kräftig geschüttelt werden, um den Natriumdraht von dem ihn umhüllenden Natriumsalz zu befreien und so der Reaktion wieder zugänglich zu machen. Nach vollständigem Verbrauch des Natriums und Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurden 26,8 g Brompyrrolidon allmählich hinzugesetzt. Das Bromsalz war zuvor aus reinem Chloroform umkrystallisiert worden. Das Ganze musste gut durch eine Kältemischung gekühlt werden, da die Umsetzung unter starker Erwärmung vor sich geht. Es bildete sich ein kräftiger Niederschlag von Natriumbromid. Um seine Abscheidung zu vervollständigen, wurde noch $1\,^1/_2$ Stunde in der Schüttelmaschine geschüttelt. Die über dem Niederschlag stehende ätherische Lösung zeigte eine rotgelbe Färbung. Nun wurde vom Natriumbromid abfiltriert, mit absoluten Äther nachgewaschen und das Filtrat verdampft. Nach Weggang des Äthers blieb ein dickes, braunes Öl zurück, aus dem sich sofort Krystalle abschieden. Nach zweitägigem Stehen, währenddessen die Abscheidung zunahm, wurden sie abgesaugt und zweimal aus warmen Petroläther (60—80°) umkrystallisiert. Sie stellten farblose Nadeln dar vom Schmelzpunkt 75° und lösten sich in Äther, Alkohol, Ligroin, Benzol, waren dagegen unlöslich in Wasser. Die Ausbeute

betrug 6,2 g an Rohprodukt, nach zweimaligem Umkrystallisieren 3,5 g.

Es stellte sich jedoch heraus, dass dieser Körper keine Verbindung des Pyrrolidons mit dem Malonsäureester war, vielmehr hatten sich 2 Malonesterreste zusammengelagert unter Bildung von Äthylentetrakarbonsäuretetraäthylester: [1])



Im übrigen war teilweise Pyrrolidon zurückgebildet worden, wie ich weiter unten ausführen werde. Zum Vergleich wurde eine grössere Menge des Tetrakarbonesters hergestellt durch Einwirkung von Jod auf frisch dargestellten Natriummalonester in ätherischer Lösung. Schmelzpunkt, Gestalt, Farbe, sowie sonstiges Verhalten der Krystalle gestatteten keinen Zweifel über die Gleichheit des Körpers mit dem oben Beschriebenen.

Das im Filtrat zurückgebliebene dicke, braune Öl wurde mit der vierfachen Menge Wasser kräftig geschüttelt, wobei eine dicke Schmiere sich abschied, die noch Tetrakarbonester enthielt. Vom Ester wurde abgesaugt und der Rückstand viermal mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen blieb ein braunes Öl (5 g) zurück, aus dem durch Destillation im Vakuum

---

[1]) Anmerkung: Die Angabe von Bischoff, (A. 214,70) dass der Ester mit Salzsäure sofort Kohlensäure entwickelt, konnte ich nicht bestätigt finden. Weder beim Erhitzen mit verdünnter noch mit rauchender Salzsäure trat diese Umsetzung ein.

(11 mm, 140°) zurückgebildetes Pyrrolidon (4,2 g) erhalten wurde, was durch den Siedepunkt — 248° — und Überführung in die Bromverbindung leicht festzustellen war.

Die wässerige Lösung endlich wurde mit geglühter Pottasche versetzt und das abgeschiedene braune Öl in gleicher Weise der Vakuumdestillation unterworfen. Die Hauptfraktion bestand auch hier aus Pyrrolidon.

Lebenslauf.

Ich, Otto Wassmuth, evangelischer Konfession, wurde geboren am 23. Oktober 1881 zu Brandenburg/Havel als Sohn des Fabrikbesitzers Otto Wassmuth und seiner Ehefrau Marie geb. Riedel. Zuerst besuchte ich die Bürgerschule meines Geburtsortes, trat dann ebendort in das v. Saldern'sche Realgymnasium über und erwarb mir hier im September 1900 das Reifezeugnis. Im Winter-Halbjahr 1900/01 bezog ich die Technische Hochschule zu Darmstadt und siedelte im Sommer-Halbjahr 1902 an die Universität Würzburg über, woselbst ich im Dezember 1903 bei Herrn Prof. Medikus die Verbandsprüfung ablegte. Im Sommer 1904 begann ich dann im Laboratorium des Herrn Professor Tafel die vorliegende Arbeit.

Allen meinen hochverehrten Lehrern:

In Darmstadt den Herren Professoren: Finger, Harnack, Henneberg, Heyl, Klemm, Kolb, Krauss, Lepsius, Schäfer, Scheffers, Städel, Wiener, Zeissig;

In Würzburg den Herren Professoren: Hantzsch, Harms, Kraus, Medikus, Pauly, Reitzenstein, Seitz, Tafel, Wien und Wislicenus

möchte ich hier meinen besten Dank aussprechen.